

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **62-106902**

(43)Date of publication of application : **18.05.1987**

(51)Int.Cl. C08F 2/32
C08F 2/16
// C08F 2/00

(21)Application number : **60-246623**

(71)Applicant : **LION CORP**

(22)Date of filing : **02.11.1985**

(72)Inventor : **HIROKAWA SHINYA
FUJITA SANAЕ
MASAMIZU KOJI**

(54) PRODUCTION OF POROUS POLYMER

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a polymer having pores in its inside, especially, a polymer having a low apparent specific gravity and being rich in water absorptivity, gas permeability and elasticity, by forming an O/W/O emulsion wherein the intermediate phase contains a water-soluble monomer and polymerizing the monomer.

CONSTITUTION: A porous polymer is obtained by the following three steps: (1) a step of forming an O/W emulsion wherein the internal phase is a hydrophobic phase by using a water-soluble surfactant or a water-soluble polymeric dispersant and the external phase is an aqueous phase containing at least one water-soluble monomer, (2) a step of forming an O/W/O emulsion by adding said O/W emulsion to a hydrophobic dispersing medium containing an oil-soluble surfactant or an oil-soluble polymeric dispersant and (3) a step of polymerizing the monomer. It is preferable that a polymerization initiator has been added to the aqueous phase containing said monomer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or

[application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 特許公報 (B2) 平3-11282

⑬ Int. Cl. 5

C 08 F 2/32
2/00

識別記号

MCC
MAD

庁内整理番号

7107-4 J
7107-4 J

⑭ 公告 平成3年(1991)2月15日

発明の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 多孔性ポリマーの製造方法

⑯ 特願 昭60-246623

⑯ 公開 昭62-106902

⑯ 出願 昭60(1985)11月2日

⑯ 昭62(1987)5月18日

⑰ 発明者 広川 信哉 千葉県千葉市黒砂台3-9-37

⑰ 発明者 藤田 早苗 東京都墨田区東向島4-34-8

⑰ 発明者 正木 孝二 東京都保谷市ひばりが丘北4-7-2

⑯ 出願人 ライオン株式会社 東京都墨田区本所1丁目3番7号

⑯ 代理人 弁理士 中村 稔 外5名

審査官 杉原 進

早期審査対象出願

⑯ 参考文献 特開 昭61-97301 (JP, A) 特開 昭60-243106 (JP, A)

欧州特許出願公開34087 (1981) (EP, A)

1

2

⑰ 特許請求の範囲

1 多孔性ポリマーを製造するにあたり、次の工程:

(1) 水溶性界面活性剤又は水溶性高分子分散剤を用いて、内相が疎水性相であり外相が少なくとも1種の水溶性重合性モノマーを含む水相であるO/Wエマルジョンをつくる工程、

(2) 前記O/Wエマルジョンを、油溶性界面活性剤又は油溶性高分子分散剤を含む疎水性分散媒に加えてO/W/Oエマルジョンをつくる工程、及び

(3) モノマーを重合させる工程、
を含むことを特徴とする多孔性ポリマーの製造方法。

2 水溶性モノマーを含む水層が、重合開始剤を含んでいる特許請求の範囲第1項記載の製造方法。

発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

本発明は内部に空孔を有する多孔性ポリマー、特に見掛け比重が小さく、吸水性、通気性、弾力性に富む吸水性ポリマーの製造方法に関するものである。

【従来の技術】

逆相懸濁重合方法によりアクリル酸やアクリル酸アルカリ金属塩などのエチレン性不飽和モノマーを重合して吸水性樹脂を製造する種々の方法が知られている。例えば、逆相懸濁重合又は逆相乳化重合を採用し、ビニルモノマー水溶液中に高分子分散剤(特開昭57-167307号)あるいは界面活性剤(特開昭58-32641号)を添加して吸水性ポリマーのぬれ性を改良することが行なわれている。しかしながら、上記吸水性ポリマーを例えれば生理用ナプキンや紙おむつなどの吸水剤として用いる場合には、さらに弾力性があること、見掛け比重が小さくて綿状パルプ等と混合しやすいこと、吸水性、通気性にすぐれること等実用上の性質が必要とされるが、従来の方法で製造した吸水性ポリマーは必ずしも上記要求性能を満足するものではなかつた。

一方、疎水性モノマーを水性分散媒中で重合するにあたり、モノマー相には非イオン界面活性剤を、又水相にはイオン性界面活性剤を含有させて水相/モノマー相/水相型の、いわゆるW/O/W型エマルジョンを形成させた後に重合を行なつて、平均粒径0.5~50μの球状の空胞を有する球状

ポリマー、特に化粧料等に用いる素材を得る方法(特開昭59-193901号)が知られている。しかしながら水溶性モノマーを重合させるにあたり、この方法をそのまま用いても前記実用特性を備えた吸水性ポリマーを製造することはできなかつた。

〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明は、内部に空孔を有するポリマー、特に見掛け比重が小さく、吸水性、通気性、弾力性に富むポリマーを製造することを目的とする。さらに本発明は、上記物性を有する球状の吸水性ポリマーを製造することを目的とする。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明は、水溶性重合性モノマーを重合する際に、単なる逆相懸濁又は逆相乳化重合ではなくて、中間相に前記モノマーを含む相を配置したO/W/O型のエマルジョンを形成して重合を行なうと、効率よく多孔性ポリマーを得ることができるという知見に基づいてなされたのである。

すなわち、本発明は、多孔性ポリマーを製造するにあたり、次の工程：

(1) 水溶性界面活性剤又は水溶性高分子分散剤を用いて、内相が疎水性相であり外相が少なくとも1種の水溶性重合性モノマーを含む水相であるO/Wエマルジョンをつくる工程、

(2) 前記O/Wエマルジョンを、油溶性界面活性剤又は油溶性高分子分散剤を含む疎水性分散媒に加えてO/W/Oエマルジョンをつくる工程、及び

(3) モノマーを重合させる工程、
を含むことを特徴とする多孔性ポリマーの製造方法を提供する。

本発明において用いる水溶性重合性モノマーとしては、オレフィン系不飽和カルボン酸、オレフィン系不飽和スルホン酸、オレフィン系不飽和アミン及びオレフィン系不飽和エーテルなどの重合性不飽和基を有するビニルモノマーがあげられる。このうち、スルホン酸基を有するビニルモノマーとしては、例えばアクリルアミドメチルプロパンスルホン酸、アリルスルホン酸などの不飽和スルホン酸があげられ、アミノ基を有するビニルモノマーとしては、例えばアクリルアミド、ジメチルアミノエチルメタクリレートなどの不飽和アミンがあげられる。又、カルボキシル基若しくはカルボキシレート基を有するビニルモノマーとし

ては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、スマール酸などの不飽和カルボン酸、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、スマール酸などの不飽和カルボン酸エステル、例えばメトキシポリエチレングリコールメタクリレート、フェノキシポリエチレングリコールメタクリレートなどであり、アクリル酸、メタクリル酸などの水溶性塩としては、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩などの不飽和カルボン酸塩などがあげられる。本発明においては、重合性モノマーとして上記の水溶性モノマーのみを用いるのが好ましいが、水溶性ビニルモノマーと共に重合し得る水不溶性モノマー、例えば炭素数1~18のアルキル基を有するアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、スマール酸などの不飽和カルボン酸エステルモノマーを全モノマーの50%重量(以下%と略称する)以下の量、例えば1~50%の量で併用することができる。

本発明では、先づ工程(1)において上記重合性モノマー及び水溶性界面活性剤又は水溶性高分子分散剤を用いて、内相が疎水性相であり外相が上記重合性モノマーを含む水相であるO/Wエマルジョン(いわゆるOil in Water型エマルジョン)を形成する。

ここで水溶性界面活性剤としては、水溶性であれば任意の界面活性剤を用いることができる。具体的にはアニオン界面活性剤、例えば、ラウリル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンラウリル硫酸ナトリウムなどの炭素数10~18の硫酸塩類、

HLB7.0以上のノニオン界面活性剤、例えば、モノステアリン酸ポリオキシエチレンセリンエステル、モノイソステアリン酸ポリオキシエチレンセリンエステル、ロジンエスティル、ポリオキシエチレンロジンエスティルなどの脂肪酸エステル類が例示される。又、水溶性高分子分散剤としては、ケン化度60~95モル%で重合度が100~3000のポリビニルアルコールやポリビニルアルコールにスルホン酸基あるいは、カルボン酸基を導入した変性ポリビニルアルコール、ポリエチレン

オキシド、ヒドロキシエチルセルロース、アラビアガムなどが例示される。

本発明においてO/W型のエマルジョンをどのようにしてつくつてもよいが、例えば上記重合性モノマー濃度が30%以上、好ましくは35~50%、

水溶性界面活性剤をモノマーに対して0.001~20%、好ましくは0.01~10%含む水溶液を調製し、これに疎水性有機化合物を添加して攪拌しO/W型エマルジョンを形成する。ここで用いる疎水性有機化合物としては、n-ペンタン、シクロヘキサン、n-ヘプタン、メチルシクロヘキサンなどの脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素、n-ブチルアルコール、n-アミルアルコールなどの炭素数4~6の脂肪族アルコール、メチルエチルケトンなどの脂肪族ケトン類、酢酸エチルなどの脂肪族エステル類などをあげることができ、これらを一種又は2種以上の混合物として用いることができる。又、疎水性有機化合物の添加量は、モノマー水溶液に対して1~150%の範囲とするのが好ましい。

本発明においては、重合開始に先だち、上記O/Wエマルジョンにあらかじめ重合開始剤を添加しておくのが望ましい。重合開始剤としては、メチルエチルケトンバーオキシド、メチルイソブチルケトンバーオキシドなどのケトンバーオキシド、ジ-t-ブチルバーオキシド、t-ブチルクミルバーオキシドなどのジアルキルバーオキシド、t-ブチルバーアセテート、t-ブチルバーアソブチレート、t-ブチルビバレートなどのアルキルバーエステル、過酸化水素、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどの過硫酸塩、過塩素酸カリウム、過塩素酸ナトリウムなどの過塩素酸塩、塩素酸カリ、臭素酸カリなどのハロゲン酸塩、2-(カルバモイルアゾ)-イソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(N, N'-ジメチレンイソブチルアミジン)ジヒドロクロリド、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ジヒドロクロリド、2, 2'-アゾビス(N, N'-ジメチレンイソブチルアミジン)、4, 4'-アゾビス(4-シアノベンタノイツクアシド)、アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、(1-フェニルエチル)アゾジフェニルメタン、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、ジメチル-2, 2'-アゾビスイソブチレート、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、1, 1'-アゾビス(1-シクロヘキサンカルボニトリル)、2,

2'-アゾビス(2, 4, 4'-トリメチルベンタノン)、2-フェニルアゾー2, 4-ジメチル-4-メトキシバレノニトリル、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロパン)などのアゾ化合物をあげることができる。上記重合開始剤は、一種又は2種以上の混合物として用いることができる。尚、重合開始剤は、モノマーに対して0.001~10%、好ましくは0.01~5%の量で使用される。

本発明の工程(2)では、上記O/Wエマルジョンを油溶性界面活性剤又は油溶性高分子分散剤を含む疎水性分散媒に加えてO/W/O型エマルジョンを形成する。つまり上記O/Wを疎水性相(O)の中に分散させるのである。ここで分散手段としては前記O/Wエマルジョンを一括添加した後攪拌する方法又は滴下しながら攪拌する方法などにより行なうことができる。

ここで用いる油溶性界面活性剤としては、HLB7以下の非イオン界面活性剤、例えばソルビタンオレエート、ソルビタンステアレート、ソルビタンラウレートなどのソルビタン脂肪酸エステルやヘキサデシルソジウムフタレート、セチルステアリルソジウムフタレートなどのフタレートが好ましい。

又、油溶性高分子分散剤としては、エチルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロース、ベニジルセルロースなどのセルロースエーテル、セルロースアセテート、セルロースブチレート、セルロースアセテートブチルなどのセルロースエステル、マイレン化ポリブタジエン、マイレン化ポリエチレン、マイレン化α-オレフィンなどを用いることができる。これらの油溶性界面活性剤又は高分子分散剤を、疎水性分散媒中に0.1~25%となるようにあらかじめ添加しておくのがよい。尚、疎水性分散媒としては、上記O/Wエマルジョンの項において例示した疎水性の有機化合物を用いることができる。この際、最内相に用いた疎水性有機化合物と同じものを疎水性分散媒として用いることもできる。又、疎水性分散媒の使用量は任意であるが、経済性、作業性などから前記O/Wエマルジョン100重量部当り、10~500重量部とするのが好ましい。

本発明では工程(3)において、前記O/W/Oエマルジョン形成後又は形成と同時に重合を開始する。重合の開始は常法により行なうことができる

が、重合温度は、50°C以上とし反応時間は30分～6時間の範囲であることが好ましい。

本発明は、上記の工程をとることを基本とするが、本発明方法の実施にあたり、重合前、重合時または重合後のいずれかに公知の架橋剤添加することができる。例えば、架橋剤としては、N,N'-ジアリルアクリルアミド、ジアリルアミン、ジアリルメタクリルアミド、ジアリルフタレート、ジアリルマレート、ジアリルテレフタレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルホスフェートなどのポリアリル化合物、ジビニルベンゼン、N,N'-メチレンビスアクリルアミド、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、グリセリントリメタクリレートなどのポリビニル化合物、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、エピクロルヒドリン、 α -メチルクロルヒドリンなどのハロエポキシ化合物、グリタルアルデヒド、グリオキザールなどのポリアルデヒド、グリセリンなどのポリオール、エチレンジアミンなどのポリアミン、2-ヒドロキシエチルメタクリレートなどのヒドロキシビニル化合物、またカルシウム、マグネシウム、亜鉛およびアルミニウムなどの多価イオンを生じる無機塩または有機金属塩などをあげることができる。また、エノールポリオキシエチレングリシジルエーテルなどのモノグリシジル化合物を改質剤として用いることができる。上記架橋剤または、モノグリシジル化合物を使用する場合には、最終生成物であるポリマーの所望の性状に従い任意の量とすることができますが、通常生成ポリマーに対して0.01～10%の範囲となるようにするのが好ましい。さらに、上記O/W/Oエマルジョンの各相には、重合促進剤等の化合物などを添加しておくことができる。

以上のようにして製造したポリマーは、重合後直接又は溶媒をデカンテーションや遠心分離により除去した後に、減圧乾燥機、流動乾燥機などの手段を用いて乾燥し、必要に応じて粉碎、造粒処理を施して使用することができる。

【発明の効果】

本発明方法に従うと見掛け比重が小さく、弾力性に富み、しかも吸水性、通気性にすぐれた多孔

性の球状重合体を製造することができる。

従つて、本発明により製造された多孔性の球状重合体は、特に吸水性がよいので人体に接する様な種々の衛生材料例えば、生理用ナプキン、紙オムツ、病人用シーツ、タンポン、衛生綿などに使用できる。また、長時間使用してもゲル構造が劣化しにくいことから、種々の用途、例えば農園芸用としての保水剤、土木建築用の止水剤として使用可能であり、また形状、弾力性、吸水性、通気性の重要視される化粧品へも応用もできる。さらに吸湿性、通気性の重要視される結露防止剤やイオン交換樹脂などの用途にも用いることができる。

上記用途に加えて、本発明により製造した吸水性樹脂は、着色剤、香料などの添加剤や充てん剤を加えたり、紙、繊維などの異種材料と組み合わせて用いることもできる。さらに重合性モノマーの性質により、吸水性樹脂以外の別の特性を有する多孔性ポリマーをつくることができる。

次に、実施例により本発明を説明するが、本発明は、これらにより限定されるものではない。

【実施例】

実施例 1

攪拌機、還流冷却器、滴下ロートおよび窒素ガス導入管を備えた1ℓの四つ口フラスコに、シクロヘキサン300gとエチルセルロース3g(ハイキュレス社製、商品名N-50)を加えて攪拌し窒素ガスを吹き込んで溶存酸素を追い出し、70°Cまで昇温した。また、別のフラスコ中で水酸化ナトリウム43gを水130mlに溶解し、これにアクリル酸(AA)100gを加えてできた水溶液に、過硫酸アンモニウム(APS)0.16g、変性ポリビニルアルコール(日本合成社製、商品名oks-3266)4g及びエチレングリコールジグリシジルエーテル25mg、さらにヘキサン54gを加えて攪拌し窒素ガスを吹き込んで溶存酸素を追い出してモノマー水溶液(O/Wエマルジョン)を調整した。次に上記四つ口フラスコ中の分散媒を400rpmの速度で充分攪拌させながら、O/Wエマルジョンを1時間かけて滴下し、さらに3時間重合した。その後これらを直接減圧下、80°Cにて乾燥し、多孔性の球状重合体を得た。

実施例 2

変性ポリビニルアルコールの代わりにドデシル

スルホン酸ナトリウム50g、ヘキサンの代わりに酢酸エチル27gを用いた外は実施例1と同様の方法で重合を行ない、多孔性の球状重合体を得た。

実施例 3

変性ポリビニルアルコールの代わりに部分ケン化ビニルアルコール（日本合成社製、商品名GH-17）4g、ヘキサンの代わりにシクロヘキサン81gを用いた外は実施例1と同様の方法で重合を行ない、多孔性の球状重合体を得た。

実施例 4

アクリル酸100gの代わりに、アクリル酸80gと、アクリルアミドメチルプロパンスルホン酸ナトリウム(AMPS)20gを用い、水酸化ナトリウム43gの代わりに水酸化ナトリウム34gを用い、又、変性ポリビニルアルコールの代わりにロジン(EO)₁₅エステル4gを用いた外は実施例1と同様の方法で重合を行ない、多孔性の球状重合体を得た。尚、上記(EO)₁₅はエチレンオキシド平均15モル付加の意味である。

実施例 5

アクリル酸100gの代わりに、アクリル酸80gとジメチルアミノエチルメタクリレート(DM)20gを用い、水酸化ナトリウム43gの代わりに水酸化ナトリウム34gを、ヘキサンの代わりにシクロヘキサン54gを、又、変性ポリビニルアルコールの代わりに、イソステアリン酸(EO)₃₀グリセリンエステル0.2gを用いた外は実施例1と同様の方法で重合を行ない、多孔性の球状重合体を得た。

比較例 1

表 一 1

ビニルモノマー	O/W				ポリマーの性能	
	種類	量(%)	疎水性の有機化合物		比重 (g/cm ³)	初期吸水速度 (g/gポリマー)
			種類	(%)		
実施例1	AA	スルホン化ビニルアルコール	4	ヘキサン	20	0.68
実施例2	AA	ドデシルスルホン酸ナトリウム	0.05	酢酸エチル	10	0.78
実施例3	AA	ビニルアルコール	4	シクロヘキサン	30	0.60
実施例4	AA/AMPS	ロジン(EO) ₁₅ エステル	4	ヘキサン	20	0.69

攪拌機、還流冷却器、滴下ロートおよび窒素ガス導入管を付けた1ℓの四つ口フラスコにシクロヘキサン300gとエチルセルロース3.0gを加えて攪拌し、窒素ガスを吹き込んで溶存酸素を追い出

5 ℓ70℃まで昇温した。また、別のフラスコ中で、水酸化ナトリウム43gを水130gに溶かし、これにアクリル酸100gを加えてできた水溶液に、過硫酸アンモニウム(APS)0.16gとエチレングリコールジグリシジルエーテル25mgを添加溶解し溶

10 存酸素を追い出してモノマー溶液を調製した。次に上記四つ口フラスコ中に系を400rpmの速度で十分攪拌させながら、上記モノマー水溶液を1時間かけて滴下し、さらに3時間重合した。重合後、直接減圧下80℃にて乾燥し、球状重合体を得た。

比較例 2

モノマー水溶液中に、変性ポリビニルアルコール4gを加えた以外は、比較例1と同様の方法で重合を行ない球状重合体を得た。

20 実施例1～4及び比較例1～2で得たポリマーの性能をまとめて表-1に示す。尚、表中の初期吸水速度は、次の用にして測定した。

○初期吸水速度

25 6×8cmの紙製ティーパック型の袋にポリマー0.3gを入れ、この袋を立ててポリマーを底に軽く詰めた。これを300mlのビーカーに入れた生理食塩水中に1分間袋を立てた形で浸漬した。1分間浸漬後水を切り、重量を測定した。この値から風袋の吸水量を差引き、ポリマー1g当りの吸水量に換算した。

ビニルモノマー	O/W				ポリマーの性能		
	種類	量(%)	疎水性の有機化合物		高比重 (g/cm ³)	初期吸水速度 (g/gポリマー)	
			種類	(%)			
実施例5	AA/DM	イソステアリン酸 (EO) ₂₀ グリセリン エステル	0.2	シクロヘキサン	20	0.70	12
比較例1	AA	—	—	—	—	0.91	3
比較例2	AA	スルホン化ビニル アルコール	4	—	—	0.90	5

次に実施例1において、O/Wエマルジョンをシクロヘキサン中に滴下開始後に生成したO/W/Oエマルジョン粒子構造の光学顕微鏡写真を第1図に、実施例5においてO/Wエマルジョン滴下開始後に生成したO/W/Oエマルジョン粒子構造の光学顕微鏡写真を第2図に示す。又、比較例1及び2においてモノマー水溶液滴下後に生成したW/Oエマルジョン粒子構造の光学顕微鏡写真をそれぞれ第4図及び第3図に示す。

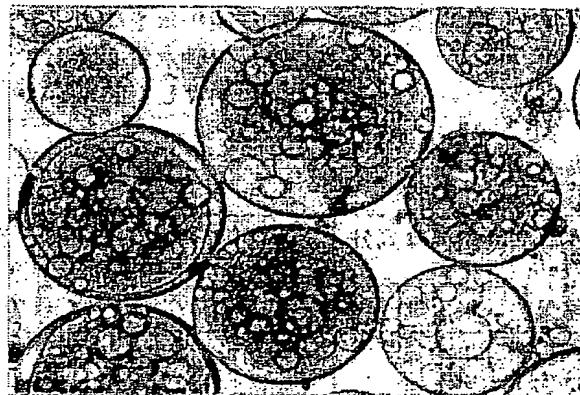
表-1の結果及び第1図～第4図より、本発明

によりO/W/Oエマルジョンを形成して重合を行なうと、極めてすぐれた性能を有するポリマーが得られることがわかる。

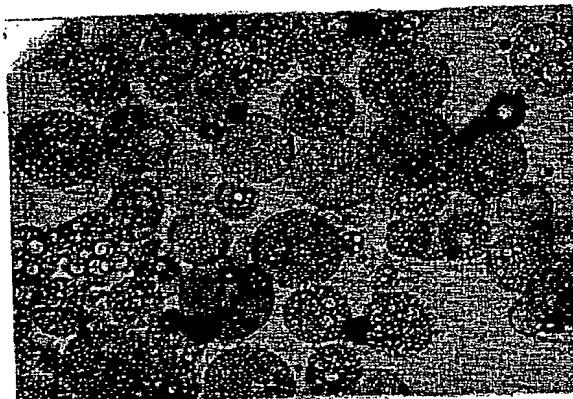
図面の簡単な説明

第1図及び第2図は、本発明によるO/Wエマルジョン滴下開始後に生成したO/W/Oエマルジョン粒子構造の光学顕微鏡写真であり、第3図及び第4図は従来の方法によるモノマー水溶液滴下後のW/Oエマルジョン粒子構造の光学顕微鏡写真である。

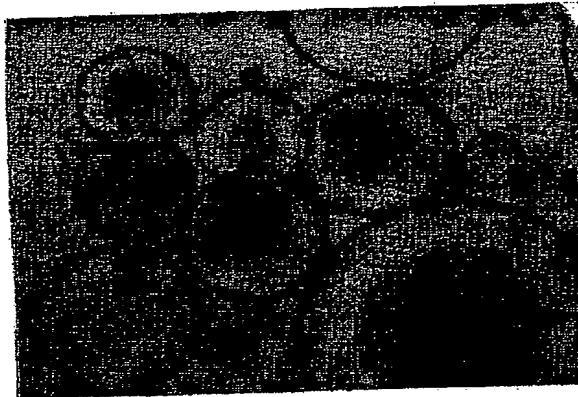
第1図



第2図



第3図



第4図

